

Eine Radikalisomerisierung unter homolytischer Wasserstoffverschiebung

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANSJÖRG KAMMÜLLER

aus Kanderne (Deutschland)



BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957

Eine Radikalisomerisierung unter homolytischer Wasserstoffverschiebung

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANSJÖRG KAMMÜLLER

aus Kändern (Deutschland)



BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *C. A. Grob* und Dr. *H. Dahn*.

Basel, den 3. Juli 1956.

Prof. Dr. *E. Wenk*
Dekan.

Herrn *Hansjörg Kammüller* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Juli 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juli 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Über einen Fall intramolekularen Radikal-Wasserstoff-Austausches im Verlaufe einer Diacyl-Peroxyd-Thermolyse“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organ.-Chem. Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

*Meiner Tante, Frau Anna Grether,
in Dankbarkeit gewidmet*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Eine Radikalisomerisierung unter homolytischer 1,5-Wasserstoffverschiebung

Intermolekulare homolytische Wasserstoff-Austauschreaktionen
gemäss



spielen bei vielen Reaktionen freier Radikale eine wichtige Rolle und stellen einen wohlbekannten Fall von Radikalotropie²⁾³⁾ dar. Hingegen konnte die intramolekulare Variante dieser Reaktion, nämlich die Isomerisierung eines Radikals, erst kürzlich in einem aromatischen System mit Sicherheit nachgewiesen werden⁴⁾. Radikalisomerisierungen sind zwar gelegentlich zur Erklärung der Produkte bei homolytischen Reaktionen in Erwägung gezogen worden⁵⁾. So wurden intramolekulare 1,4- bzw. 1,5-H-Verschiebungen zur Deutung der thermischen Zersetzung höherer Kohlenwasserstoffe postuliert⁶⁾. Eine derartige, durch Knäuelung der Paraffinkette erfolgende Radikalisomerisierung erlaubt beispielsweise, die Thermolysen-Produkte von Hexadecan mit bemerkenswerter Genauigkeit vorherzusagen⁷⁾. Ferner ist die bei der Hochdruck-Äthylenpolymerisation oberhalb 200° beobachtete Bildung kurzer Seitenketten auf Radikalisomerisierung zurückgeführt worden⁸⁾. Solche Beobachtungen stellen wichtige Hinweise dar, sind aber keineswegs beweisend.

In der vorliegenden orientierenden Untersuchung wurde der Versuch unternommen, eine intramolekulare Verschiebung von aliphatisch gebundenem Wasserstoff bei einer relativ mild verlaufenden homolytischen Reaktion nachzuweisen. Diese bestand in der Thermolyse eines Acylperoxyds als zuverlässige Quelle freier Radikale⁹⁾, und zwar des leicht zugänglichen, kristallinen ϵ -Phenylcaproyl-peroxyds (I)¹⁰⁾.

²⁾ Vgl. *B. Eistert*, *Chemismus und Konstitution*, F.-Enke-Verlag, Stuttgart 1948, S.310.

³⁾ *E. Müller*, *Angew. Chem.* **64**, 233 (1952).

⁴⁾ *D. F. De Tar & D. I. Relyea*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4302 (1956).

⁵⁾ Vgl. 1,2-H-Verschiebung: *M. S. Kharasch, F. L. Lambert & W. H. Urry*, *J. org. Chemistry* **10**, 298 (1945); neuerdings *C. G. Overberger & P. Kabasakalian*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3182 (1957).

⁶⁾ *A. Kossiakoff & F. O. Rice*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 590 (1943).

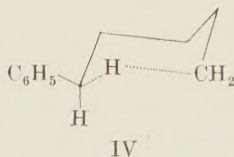
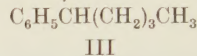
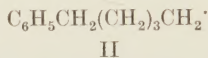
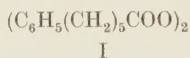
⁷⁾ *H. H. Voge & G. M. Good*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 593 (1949).

⁸⁾ *M. J. Roedel*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 6110 (1953).

⁹⁾ *A. V. Tobolsky & R. B. Mesrobian*, *Organic Peroxides*, Interscience Publishers, Inc., New York 1954.

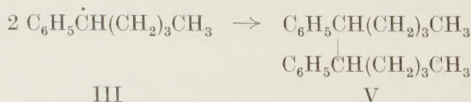
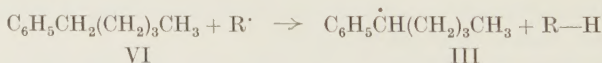
¹⁰⁾ *L. F. Fieser, M. T. Leffler et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3174, 3197 (1948), haben dieses Peroxyd in Lösung bereitet. Die Herstellung der kristallinen Verbindung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Wegleitend für diese Wahl war die bekannte Tatsache, dass ein primäres Alkylradikal wie II weniger stabil ist als ein resonanzstabilisiertes Benzylradikal wie III¹¹). Es konnte somit mit gutem Grund erwartet werden, dass sich das beim Zerfall des Peroxyds I bildende 1-Phenyl-5-pentyl-Radikal (II) wenigstens zum Teil in das stabilere 1-Phenyl-1-pentyl-Radikal (III) umlagern würde, zumal der angenähert colineare Übergangszustand IV leicht erreichbar erscheint.



Kalottenmodelle zeigen nämlich, dass die endständige Methylengruppe von II ohne weiteres mit einem H-Atom der Benzylstellung in Berührung gebracht werden kann, unter Ausbildung eines quasi-sechsgliedrigen Ringes mit angenäherter Sesselfaltung und äquatorialer Lage der Phenylgruppe. Schliesslich können, wie anschliessend gezeigt wird, allfällige durch Isomerisierung entstandene 1-Phenyl-1-pentyl-Radikale (III) auf Grund ihres Dimerisierungsproduktes, dem 5,6-Diphenyldecan (V), nachgewiesen werden.

Von letzterem sind beide Diastereomeren bekannt, nämlich eine kristalline Form vom Smp. 80° und eine gleich siedende, ölige Form¹²). Im folgenden wird in Analogie zu ähnlichen Verbindungen¹³) der höherschmelzenden Form die zentrosymmetrische meso-Konfiguration, der öligen Form die DL-Konfiguration zugeschrieben. Ein Gemisch beider Formen wurde für den vorliegenden Zweck mittels einer Dehydrodimerisierungs-Reaktion nach Kharasch¹⁴) aus Amylbenzol und Di-tert.-butylperoxyd hergestellt. Diese Reaktion lässt sich aus Analogiegründen¹⁴) wie folgt formulieren, wobei R' das tert. Butoxy-Radikal $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}\cdot$, bedeutet.



¹¹) C. A. Coulson, Discuss. Farad. Soc. **2**, 1 (1947); M. Szwarc, *ibid.* **2**, 39 (1947).

¹²) J. B. Conant & A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. **50**, 551 (1928); Ng. Ph. Buu-Hoi & Ng. Hoan, J. org. Chemistry **14**, 1023 (1949).

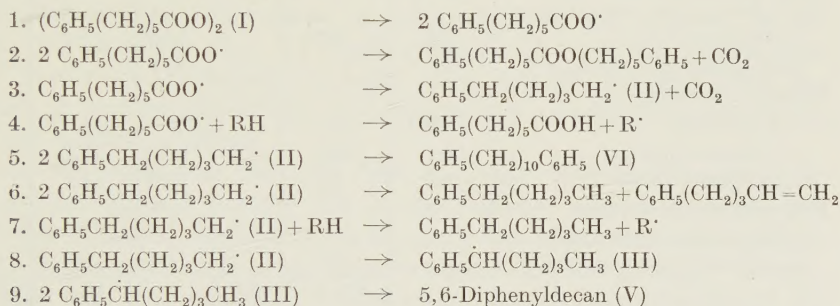
¹³) C. H. Carlisle & D. Crowfoot, J. chem. Soc. **1941**, 6.

¹⁴) M. S. Kharasch, H. C. McBay & W. H. Urry, J. org. Chemistry **10**, 401 (1945).

Die zweite Gleichung stellt die Dimerisierung der durch die Butoxy-Radikale erzeugten 1-Phenyl-1-pentyl-Radikale (III) zu V dar.

Aus dem erhaltenen Gemisch der *meso*- und DL-Formen von V, welches in 48-proz. Ausbeute erhalten wurde, kristallisierte ein Teil der *meso*-Verbindung aus. Bisher ist es nicht gelungen, die diastereomeren Formen quantitativ zu trennen, doch scheinen sie, wie in ähnlichen Fällen¹⁴⁾¹⁵⁾ in ungefähr gleicher Menge zu entstehen. Damit ist gezeigt worden, dass das Auftreten von 1-Phenyl-1-pentyl-Radikalen (III) an der Bildung von *meso*- und DL-5,6-Diphenyldecan (V) erkannt werden kann.

Bei der thermischen Zersetzung des ϵ -Phenylcaproylperoxyds (I) ist mit den im folgenden Schema aufgeführten Reaktionen bzw. Produkten zu rechnen¹⁶⁾.



Gl. (1) zeigt die zu Carboxylat-Radikalen führende Startreaktion, Gl. (2), (3) und (4) die Folgereaktionen dieser Radikale, nämlich Esterbildung, Zerfall in 1-Phenyl-5-pentyl-Radikale (II) und Radikalotropie zu ϵ -Phenylcapronsäure. Gl. (5) bis (8) stellen vier Reaktionsmöglichkeiten der primären Radikale II dar, nämlich Dimerisierung zu 1,10-Diphenyldecan (VI), Disproportionierung zu Amylbenzol und 5-Phenylpenten, Radikalotropie zu Amylbenzol und schliesslich Gl. (8) die nachzuweisende Isomerisierung unter 1,5-H-Verschiebung. Gl. (9) zeigt die oben erwähnte Dimerisierung der 1-Phenyl-1-pentyl-Radikale (III) zu V. Zudem kann radikalotroper Angriff eines der intermediären Radikale auf irgendeine der im Reaktionsgemisch vorhandenen Verbindungen zu weiteren, höhermolekularen Produkten führen.

Die erste Thermolyse des bei 27° schmelzenden Peroxyds I erfolgte mit Seesand als Verdünnungsmittel und Zersetzungsmoderator nach dem Verfahren von Wieland¹⁷⁾. Da die Reaktion erst bei 85° einsetzte, erfolgte der Zerfall in der Schmelze. Ergebnis der allerdings nicht quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte s. Tab.

¹⁵⁾ F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4869 (1955).

¹⁶⁾ Es wird hier nicht unterschieden zwischen den Reaktionen wirklich freier Radikale und solchen, die sich im „Lösungsmittelkäfig“ abspielen; vgl. R. M. Noyes, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2042 (1955).

¹⁷⁾ H. Wieland, S. Schapiro & H. Metzger, Liebigs Ann. Chem. **513**, 93 (1934).

Thermolysen von ϵ -Phenylcaproylperoxyd.

<i>Ansatz</i>	40 mMol Peroxyd I mit 200 g Seesand			20 mMol Peroxyd I in 200 ml Cumol		
<i>Erhaltene Produkte</i>	mMol	% Aralkyl- gruppen	% CO ₂	mMol	% Aralkyl- gruppen	% CO ₂
CO ₂	64		80	35,0		87,5 ^{c)}
Säureteil I	4,0	5,0	5			
ϵ -Phenylcapronsäure	3,85			0,52	1,3	1,3
höhermolekulare Säuren . .	0,15					
Säureteil II aus Esterverseifung	12,0	15,0	15			
ϵ -Phenylcapronsäure	9,0			2,22	5,6	5,6
höhermolekulare Säuren . .	3,0					
Alkohole aus Esterverseifung:						
5-Phenylpentanol	6,6	8,3		1,65	4,1	
höhermolekulare Alkohole . .	a)			a)		
Kohlenwasserstoffe:						
n-Amylbenzol	6,6 ^{b)}	8,3		10,8	27,0	
1,10-Diphenyldecan	11,7	29,3		7,85	39,3	
5,6-Diphenyldecan	1,8	4,5		2,94	14,7	
Polymere Neutralkörper:						
höhermolekulare Kohlen- wasserstoffe und Alkohole . .		10,6			6,8	
		81,0	100		98,8	94,4

a) Diese sind bei den polymeren Neutralkörpern inbegriffen.
b) Bei der Aufarbeitung teilweise verloren.
c) Geringe Verluste sind bei der Absorption aufgetreten.

Mit Ausnahme von 5-Phenylpenten konnten alle erwarteten Produkte, also auch das 5,6-Diphenyldecan-Gemisch (V), isoliert bzw. bestimmt werden. Die *meso*-Form letzterer Verbindung wurde kristallin erhalten. Die Ausbeute an V war allerdings gering und betrug nur ca. 13 % der aus isomeren Diphenyldecanen bestehenden Fraktion. Dass weitere radikalotrope Reaktionen an noch unzersetztem Peroxyd I bzw. an dessen Zerfallsprodukten erfolgt sein müssen, erkennt man an der beträchtlichen Menge höhermolekularer Säuren und Alkohole, sowie am relativ grossen Destillationsrückstand. Dieser Umstand sowie die unvermeidlichen Verluste bei der Isolierung des Amylbenzols sind dafür verantwortlich, dass die Aralkylgruppen-Bilanz bei weitem nicht vollständig ist. Dafür konnte das Schicksal der Carboxygruppen fast restlos geklärt werden.

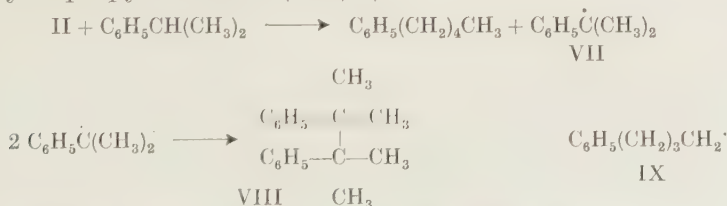
Die Isolierung von 5,6-Diphenyldecan (V) ist insofern für die postulierte Radikalisomerisierung nicht beweisend, als auch ein *intermolekularer* Prozess diese Verbindung hätte liefern können. Es ist nämlich denkbar, dass durch Gl. (7) entstandenes Amylbenzol durch im Reaktionsgemisch vorhandene Radikale dehydrodimerisiert wor-

pen wäre, wie oben für das System Amylbenzol-tert. Butylperoxyd gezeigt wurde. Eine solche bimolekulare Reaktion ist zwar angesichts der geringen Amylbenzol-Konzentration wenig wahrscheinlich. Sie sollte aber in Gegenwart eines als Radikalfänger wirkenden Lösungsmittels praktisch ausgeschlossen werden können. In letzterem Fall müssten alle energiereichen Radikale, welche ihre „Lösungsmittelkäfige“ verlassen, abgefangen werden, bevor ein wirksamer Zusammenstoß mit dem in viel geringerer Konzentration vorhandenen Amylbenzol zustande käme.

Der zugleich als Lösungsmittel dienende Radikalfänger sollte so gewählt werden, dass wohl die energiereichen Radikale wie II, nicht aber die resonanzstabilisierten 1-Phenyl-1-pentyl-Radikale (III) eingefangen werden. Dieser Forderung schien auf Grund bekannter Reaktivitätsreihen^{3),18)} Cumol (Isopropylbenzol) am ehesten zu genügen. Die Bildung von 5,6-Diphenyldecan (V) bei der Thermolyse von I in diesem Lösungsmittel sollte daher mit grosser Sicherheit auf eine im „Lösungsmittelkäfig“ sich abspielende Radikalisomerisierung $\text{II} \rightarrow \text{III}$ schliessen lassen.

Bei der zwischen 110 und 120° in Cumol durchgeführten Acylperoxyd-Zersetzung wurden die in der Tabelle, rechts, angegebenen Produkte erhalten. Es fällt zunächst auf, dass der Anteil an undestillierbarem Material gegenüber dem vorigen Versuch deutlich zurückgegangen ist, was eine fast vollständige Aralkylgruppen-Bilanz ermöglichte. Ferner hat die Gesamtausbeute an isomeren 5,6- und 1,10-Diphenyldecanen von 34 auf 54 % der Theorie zugenommen. Als wichtigstes Ergebnis ist aber zu vermerken, dass sich der Anteil an *meso*- und DL-5,6-Diphenyldecan (V) ungefähr verdoppelt hat. Ob die etwas höhere Reaktionstemperatur den intramolekularen Prozess $\text{II} \rightarrow \text{III}$ fördert, bleibt einstweilen ungewiss.

Die Bildung von beträchtlichen Mengen 1,10-Diphenyldecan (VI) weist auf weitgehende Rekombinierung der 1-Phenyl-5-pentyl-Radikale (II) im „Käfig“ hin. Dass aber ein Teil durch Cumol abgefangen wird, folgt aus der Bildung von Amylbenzol und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (VIII), dem Dimerisierungsprodukt des relativ stabilen 2-Phenyl-2-propyl-Radikals (VII)¹⁴⁾:



Schliesslich ist von besonderem Interesse, dass kürzlich bei einer sorgfältigen Untersuchung der Zersetzungsprodukte von Di- δ -phenyl-

¹⁸⁾ F. R. Mayo & C. Walling, Chem. Reviews **46**, 191, 251 (1950).

valeryl-peroxyd, dem nächst niederen Homologen von I, durch *De Tar & Weiss* keine auf eine 1,4-H-Verschiebung hinweisenden Verbindungen isoliert werden konnten¹⁹). Ausser den normalen Produkten wurde hingegen Tetralin isoliert. Dieses Ringschlussprodukt des 4-Phenyl-1-butyl-Radikals (IX) ist kürzlich auch von *Winstein et al.* aus den radikalischen Decarboxylierungsprodukten von 5-Phenylpentanal erhalten worden²⁰). Wiederum wurden keine Folgeprodukte einer 1,4-H-Verschiebung erwähnt. Modellbetrachtungen zeigen, dass in diesem Fall der zu durchlaufende Übergangszustand sterisch ungünstiger ist als IV, was zwar die Möglichkeit einer Radikalisomerisierung nicht ausschliesst. Es scheint aber, dass zum Auffinden weiterer Fälle homolytischer intramolekularer H-Verschiebungen Systeme der hier beschriebenen Art am aussichtsreichsten sind. Dabei kann die Isomerisierung zum Sekundärradikal durch geeignete Substitution möglicherweise noch gefördert werden.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert, Fehlergrenze $\pm 1^\circ$. Übliches Aufarbeiten bedeutet Neutralwaschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen des Ätherextraktes.

1. Di-(ϵ -phenylcaproyl)-peroxyd (I) wurde aus dem Säurechlorid²¹) der ϵ -Phenylcapronsäure²²) nach bekannten Verfahren hergestellt¹⁰)¹⁷).

6,25 ml 30-proz. Wasserstoffperoxyd (61,2 mMol) wurden in einem Becherglas mit 100 ml Pentan überschichtet und in einem Kältebad auf -20° gekühlt. Darauf wurden im Laufe von 50 Min. unter kräftigem Rühren abwechselungsweise aus zwei Büretten in Portionen von je ca. 1 ml eine gekühlte Lösung von 8,1 g ca. 85-proz. KOH-Blättchen (ca. 122 mMol) in 12 ml dest. Wasser und 17,2 g (81,7 mMol) reines ϵ -Phenylcaprylchlorid so zuge tropft, dass das Reaktionsgemisch stets alkalisch reagierte und die Temperatur zwischen 15 und 19° betrug. Nach ca. 10 Min. begann die Abscheidung des kristallinen Peroxyds. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 1 Std. unter Kühlen weiter gerührt und dann mit 60 ml Chloroform versetzt. Das aus zwei klaren Schichten bestehende Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter übergeführt und das Reaktionsgefäss mit 40 ml Chloroform und 50 ml Pentan nachgespült. Die abgetrennte untere wässrige Schicht wurde nochmals mit 100 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Chloroform-Pentan-Extrakte mit wenig Eiswasser neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck unterhalb 40° auf ca. 100 ml eingeengt und mit 300 ml Methanol versetzt. Beim langsamen Tiefkühlen auf -75° begann das Peroxyd in farblosen, rechtwinkligen Blättchen zu kristallisieren. Dieses wurde auf einer zuvor auf 0° gekühlten Nutsche abfiltriert und in einem Exsikkator über CaCl_2 bei $+3^\circ$ gut getrocknet; 14,6 g (93,5%). Smp. $26-27^\circ$, $n_{\text{max}}^{20, \text{D}} 1,550$ und $1,560 \mu$ ($D=0$).

Jodometrische Titration²³): 0,1527 g Peroxyd verbrauchten 8,00 ml 0,1-n. Thio-sulfatlösung. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (382,48) berechnet; 7,98 ml 0,1-n. Thiosulfatlösung.

2. 5,6-Diphenyldecan (V). In einem V4A-Stahl-Autoklaven wurden 18,5 g (125 mMol) Amylbenzol und 3,0 g (20,5 mMol) tert. Butylperoxyd²⁴) unter Stickstoff-

¹⁹) *D. F. De Tar & C. Weiss*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4296 (1956).

²⁰) *S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte & R. Baird*, Experientia **12**, 138 (1956).

²¹) *R. Huisgen & W. Rapp*, Chem. Ber. **85**, 826 (1952).

²²) Aus δ -Benzoylvaleriansäure (*J. W. Hill*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4105 (1932)) durch Reduktion nach *Wolff-Kishner*, vgl. *H. Stetter & W. Dierichs*, Chem. Ber. **85**, 61 (1952).

²³) *V. R. Kokatnur & M. Jelling*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1432 (1941).

²⁴) Vgl. *E. F. Farmer & C. G. Moore*, J. chem. Soc. **1951**, 131.

atmosphäre 20 Std. unter Schütteln auf 140–145° erhitzt. Beim Öffnen des abgekühlten Autoklaven entwich eine geringe Menge Gas. Destillation des Reaktionsproduktes unter Stickstoff bei 12 Torr ergab folgende Fraktionen: a) 13,25 g farbloses Öl, Sdp. 84–86,5°, grösstenteils unverändertes Amylbenzol; b) 0,8 g Zwischenfraktion, Sdp. 90–130°; c) 2,92 g Öl, Sdp. 130–197°. Der gelbe polymere Rückstand wurde nicht weiter untersucht. Redestillation der Fraktion c) unter N₂ lieferte nach einem geringen Vorlauf 2,11 g *meso*-DL-Gemisch V als farbloses Öl, Sdp. 190–196°/12 Torr, Ausbeute 48%₀ bezogen auf verbrauchtes Amylbenzol.

Nach eintägigem Stehen waren aus dem Öl 550 mg (26% des Gemisches) der *meso*-Verbindung V auskristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol feine Nadeln, Smp. 80–81°, Lit. Smp.¹²⁾ 80°.

C₂₂H₃₀ (294,46) Ber. C 89,73 H 10,27% Gef. C 90,01 H 10,40%

Das nach Abtrennen der kristallinen *meso*-Form verbliebene Öl (1,5 g) wurde nochmals destilliert und die hauptsächlich DL-V enthaltende Fraktion von Sdp. 193–198°/12 Torr, n_D²⁰ 1,5273, analysiert.

C₂₂H₃₀ (294,46) Ber. C 89,73 H 10,27% Gef. C 89,57 H 10,08%

Aus der obigen öligen Fraktion kristallisierten nach mehrtägigem Stehen noch geringe Mengen der *meso*-Form aus.

3. Thermolyse von I in Seesand. Die Apparatur bestand aus einem 500-ml-Kolben mit eingeschlifffenem Kühler und Gaseinleitungsrohr. An den Kühler waren drei CO₂-Absorptionsgefässe, von denen das erste mit einem Rührer versehen war, angeschlossen.

15,3 g (40 mMol) bei 3° im Vakuum über P₂O₅ getrocknetes Peroxyd I wurden mit 200 g getrocknetem und ebenfalls auf 3° gekühltem Seesand unter Kühlen gleichmässig vermischt. Nach Evakuieren und einstündigem Spülen mit Stickstoff wurden die Absorptionsgefässe mit einer filtrierten Lösung von 75 g krist. Bariumhydroxyd in 1 l Wasser beschickt. Während des ganzen Versuches wurde Stickstoff durchgeleitet.

Nach Ersetzen des Kühlbades durch ein Ölbad wurde langsam erwärmt. Die bei 85° einsetzende CO₂-Entwicklung wurde bei ca. 90° stürmisch. Nachdem innert 2 Std. die Temperatur auf 100° erhöht worden war, liess die Gasentwicklung nach. Zur vollständigen Austreibung der Gase wurde unter weiterem Durchleiten von Stickstoff innert 2 Std. auf 138° weitergeheizt.

Der Inhalt der ersten zwei Absorptionsgefässe wurde filtriert, der BaCO₃-Niederschlag mit CO₂-freiem Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 12,63 g (64 mMol, 80% d. Th.).

Der Inhalt des Reaktionskolbens wurde mit insgesamt 400 ml Äther extrahiert und letzterer unter Kühlung dreimal mit je 3 ml 1-n. KOH ausgeschüttelt, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei 11,7 g eines etwas gelb gefärbten Öls hinterblieben (Neutralteil I).

Aus dem KOH-Extrakt konnten nach Ansäuern mit 2-n. Schwefelsäure, Ausäthern und üblicher Aufarbeitung des Ätherextraktes 1,0 g Säuren (Säureteil I) isoliert werden.

Zur Verseifung der vorhandenen Ester wurde der obige Neutralteil I mit 20 ml 1-n. äthanolischer KOH 4 Std. unter Rückfluss erhitzt und nach Versetzen mit 25 ml Wasser die Hauptmenge des Äthanol abdestilliert. Der wässrige Rückstand wurde mit insgesamt 350 ml Äther extrahiert und letzterer wie üblich aufgearbeitet. Rückstand 8,0 g zähflüssiges Öl (Neutralteil II).

Die wässrige Phase der Hydrolyse wurde angesäuert, die Säuren in total 250 ml Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Rückstand 2,58 g gelbliches Öl (Säureteil II).

Der *Säureteil I* (1,0 g) wurde in 20 ml Methanol gelöst, kurz aufgekocht und mit 1,0-n. KOH titriert. Verbrauch 4,00 ml, entsprechend 4,0 mMol Carbonsäuren (5% d. Th.).

Nach der Zurückführung in die freie Säure durch Abdampfen des Methanols, Ansäuern, Ausäthern und übliche Aufarbeitung, wurden durch Destillation 0,74 g (3,84 mMol) ϵ -Phenylcapronsäure, Sdp. 184–190°/11 Torr²⁵⁾, erhalten, die beim Abkühlen kristalli-

²⁵⁾ H. Staudinger & F. Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 714 (1923), geben den Sdp. 186°/12 Torr an.

sierte. Der aus dem Na-Salz bereitete p-Phenylphenacyl-ester schmolz mit authentischem Ester ohne Depression, Smp. 66–67°, aus Methanol.

$C_{26}H_{26}O_3$ (386,27) Ber. C 80,80 H 6,78% Gef. C 80,57 H 7,01%

Der undestillierbare Rückstand der obigen Destillation (0,20 g, 0,15 mMol) war ungesättigt gegen $KMnO_4$ -Lösung.

Säureteil II. Titration der Säuren (2,58 g) wie oben ergab 12 mMol (15%). Das wiedergewonnene Säuregemisch lieferte bei der Destillation 1,73 g (9 mMol) α -Phenylcapronsäure, Sdp. 183–190°/11 Torr; p-Phenylphenacyl-ester, Smp. 66–67°. Die höhersiedenden bzw. undestillierbaren Säuren betrugen 0,77 g (3 mMol).

Neutralteil II. Die 8,0 g wurden bei 12 Torr destilliert: a) 0,98 g leicht bewegliches, aromatisch riechendes Öl, Sdp. 75 bis 137°; b) 1,59 g farbloses Öl, Sdp. 137–165°; weitere Destillation bei 0,04 Torr lieferte c) 4,0 g viskoses Öl, Sdp. 140–152°, sowie 1,34 g Rückstand.

Redestillation von Fraktion a) lieferte dem IR.-Spektrum nach etwas verunreinigtes Amylbenzol, Sdp. 182–194°, Ausbeute ca. 6,6 mMol (8,3%). Fraktion b) lieferte bei nochmaliger Destillation 1,08 g 5-Phenylpentanol, Sdp. 142–146°/12 Torr, Ausbeute 6,6 mMol (8,25%).

$C_{11}H_{16}O$ (116,24) Ber. C 80,44 H 9,83% Gef. C 80,72 H 9,65%

Das 3,5-Dinitrobenzoat schmolz ohne Depression mit dem authentischen Derivat bei 67–68°²⁶⁾, aus Methanol-Wasser.

Fraktion c) lieferte bei der Redestillation bei 12 Torr: α) 0,52 g zahes Öl, Sdp. 182–195°; β) 3,45 g, Sdp. 230–238°. Aus Fraktion α) kristallisierten nach zweitägigem Stehen 115 mg *meso*-5,6-Diphenyldecan, aus Methanol Smp. 80–80,5°. Dieses war mit dem oben beschriebenen *meso*-V auf Grund des Misch-Smp. und der IR.-Spektren identisch.

$C_{22}H_{30}$ (294,46) Ber. C 89,73 H 10,27% Gef. C 89,93 H 10,36%

Der ölige Anteil der Fraktion α) bestand auf Grund des IR.-Spektrums aus einem Gemisch von hauptsächlich DL-V neben *meso*-V, total 1,8 mMol (4,5%).

Fraktion β) bestand aus 1,10-Diphenyldecan (11,7 mMol, 29%). Die Mittelfraktion, Sdp. 233–234°/12 Torr, n_D^{25} 1,5239, schmolz bei 17,5–18,5° ohne Depression mit einer authentischen Probe²⁷⁾.

$C_{22}H_{30}$ (294,46) Ber. C 89,73 H 10,27% Gef. C 89,60 H 10,14%

4. Thermolyse von I in Cumol. Die Apparatur bestand aus einem 200-ml-Vierhalschliffkolben mit mechanischem Rührer, Gaseleitungsrohr, Tropftrichter und Kühler. Letzterer war mit der unter 3 beschriebenen CO_2 -Absorptionsvorrichtung verbunden.

Der Reaktionskolben mit 120 ml frisch destilliertem Cumol (Sdp. 149–150°, n_D^{25} 1,4850) wurde bei einer Ölbadtemperatur von 110° mit Stickstoff gespült; unterdessen wurden die CO_2 -Absorptionsgefäße mit einer filtrierten Lösung von 37,5 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 1 l Wasser gefüllt.

Unter weiterem Einleiten von Stickstoff wurde eine Lösung von 7,65 g (20 mMol) Peroxyd I in 50 ml Cumol im Laufe von 50 Min. bei einer Badtemperatur zwischen 110 und 120° in die gut gerührte Reaktionslösung eingetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Std. bei 120° Badtemperatur weitergerührt und dann unter Stickstoff abkühlen gelassen.

Aus den Absorptionsgefäßen wurden 6,88 g (35 mMol, 87,5%) Bariumcarbonat isoliert²⁸⁾.

Aus dem farblosen Reaktionsgemisch wurde das Cumol grossteils durch eine 10-cm-Vigreux-Kolonne bei 48–50°/15 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 ml Äther verdünnt und viermal mit je 2 ml 2-n. Sodaauszug unter Kühlen extrahiert. Übliche Aufarbeitung des Sodaauszuges durch Ansäuern und Ausäthern lieferte 0,15 g Säureteil I, der bei der Titration 5,20 ml 0,1-n. NaOH verbrauchte, entsprechend 0,52 mMol

²⁶⁾ G. F. Woods & H. Sanders, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2926 (1947).

²⁷⁾ W. Borsche & J. Wollemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **44**, 3188 (1911).

²⁸⁾ Infolge Undichtigkeit des Rührerschafes sind möglicherweise Verluste an CO_2 eingetreten.

(1,3%) ϵ -Phenylcapronsäure. Umsetzung des Na-Salzes mit p-Phenylphenacylbromid lieferte praktisch reinen p-Phenylphenacylester, Smp. 66,5–67,5°.

Der durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltene Neutralteil wurde bei 11 Torr destilliert. Nach einem aus Cumol bestehenden Vorlauf gingen 1,59 g eines farblosen Öls, Sdp. 75–77°, über, welches sich auf Grund des IR.-Spektrums als leicht verunreinigtes Amylbenzol erwies, Ausbeute 10,8 mMol (27%).

Bei der weiteren Destillation des Neutralteils bei 11 Torr wurde eine Fraktion A, 3,36 g, Sdp. 110–240°, abgetrennt. Der ölige Rückstand B betrug 1,94 g.

Fraktion A lieferte durch erneute Destillation bei 11 Torr a) 0,16 g eines nicht näher untersuchten Vorlaufs, Sdp. 147–160°, b) 1,61 g, Sdp. 160–210°, c) 1,43 g Rückstand, der nach Kristallisation aus Methanol bei 17–18° schmolz und sich als mit 1,10-Diphenyldecane identisch erwies.

Da sich Fraktion b) durch Destillation nicht weiter auftrennen liess, wurde sie in 20 ml n-Pentan gelöst und an 55 g Aluminiumoxyd (Woelm, basisch, Aktivität I) chromatographiert und mit 20-ml Portionen Pentan eluiert. Die ersten Fraktionen, aus denen ein Teil des meso-Diphenyldecans (V) auskristallisierte, enthielten zudem DL-V neben wenig 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (VIII), welches hauptsächlich in den mittleren Eluatien vorhanden war. Die mit Pentan zuletzt eluierten Anteile (37 mg) kristallisierten beim Abkühlen und erwiesen sich auf Grund des IR.-Spektrums als ziemlich reines 1,10-Diphenyldecan (VI).

Die ersten Pentafraktionen wurden vereinigt in 10 ml Pentan gelöst und erneut an 30 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die ersten mit je 4 ml Pentan eluierten Fraktionen lieferten 0,864 g eines von Kristallen durchsetzten Öls, aus welchem sich 131 mg meso-V, aus Methanol Nadeln vom Smp. 80–81°, isolieren liessen. Das IR.-Spektrum des ölig gebliebenen Anteils entsprach demjenigen des unter 2 beschriebenen authentischen Gemisches von meso- und DL-V. Ausbeute 2,94 mMol, 14,7%.

Aus den weiteren Pentan-Eluatien konnten insgesamt 210 mg (0,88 mMol) 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (VIII), Smp. 115–117°, isoliert werden, welches mit aus Cumol hergestelltem Material²⁴⁾ identisch war.

Der Rückstand B der ersten Destillation, 1,94 g, wurde mit 10 ml 1-n. alkoholischer Kalilauge 4 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend das Unverseifbare, 1,65 g, wie üblich von der Säure, 0,50 g, abgetrennt. Letztere benötigte bei der Titration 22,2 ml 0,1-n. NaOH, entsprechend 2,2 mMol (5,6%), und erwies sich auf Grund des p-Phenylphenacylesters, Smp. 66,5–67,5°, als praktisch reine ϵ -Phenylcapronsäure.

Destillation des Unverseifbaren bei 11 Torr lieferte a) 0,27 g, Sdp. 143–150°, und b) 0,88 g, Sdp. 230–235°. Fraktion a) wurde wie unter 3 als 5-Phenylpentanol charakterisiert, 1,65 mMol (4,1%). Fraktion b) bestand aus praktisch reinem 1,10-Diphenyldecane, Smp. 17–18°, womit sich die Ausbeute an VI auf 2,31 g, entsprechend 7,85 mMol (39,3%), erhöht.

Die Analysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

SUMMARY.

The products of the thermal decomposition of ϵ -phenylcaproylperoxide (I) were studied to obtain evidence for an intramolecular chain transfer reaction involving the isomerization of 1-phenyl-5-pentyl radical (II) to 1-phenyl-1-pentyl radical (III).

Evidence for the transient existence of III was obtained by the isolation of 5,6-diphenyldecane (V), the dimerization product of III.

As would be expected for an intramolecular process involving homolytic 1,5 hydrogen migration *via* a cyclic transition state, the yield of V was not reduced when I was decomposed in a radical-scavenging solvent.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

Curriculum vitae.

Ich, *Hansjörg Kammüller*, bin am 10. November 1923 in Lörrach (Baden) als Sohn des Ernst Kammüller, Fabrikant, und der Frieda Kammüller, geb. Grether, beide wohnhaft in Kandern (Baden), geboren. Meine Heimat ist Kandern und ich bin deutscher Staatsangehöriger. Von 1934 bis 1938 besuchte ich in Kandern die Bürgerschule, von 1938 bis 1942 die Hans-Thoma-Oberschule in Lörrach, an der ich im März 1942 die Reifeprüfung bestanden habe. Während des Wintersemesters 1945/46 habe ich mich an der Universität Basel immatrikuliert und bis zum Sommersemester 1956 die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten besucht: E. Baldinger, M. Brenner, P. Buchner, F. Bürki, H. Dahn, H. Erlemeyer, M. Fierz, R. Flatt, C. A. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, H. Meng, E. Miescher, H. Mohler, A. Portmann, T. Reichstein, E. Salin, E. Schlittler, E. Sorkin, A. Speiser und R. Wizinger.

Meine Dissertation ist unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob an der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel (Vorsteher Prof. Dr. T. Reichstein) entstanden. Für die Leitidee, die Gewährung weitgehender Freiheit in deren Ausgestaltung und für wertvolle Diskussionen sei ihm herzlich gedankt.

